

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ off nlegungsschrift
⑩ DE 196 00 136 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 00 136.6
㉑ Anmeldetag: 4. 1. 96
㉒ Offenlegungstag: 10. 7. 97

㉓ Int. Cl. 8:
C 09 D 201/02
C 09 D 167/07
C 09 D 177/12
C 09 D 179/08
C 09 D 4/00
C 09 D 171/00
C 09 D 163/10
C 09 D 175/16
C 09 D 133/04
B 05 D 7/16
C 08 J 3/24

// C09D 7/12,17/00,C08G 63/20,63/47,63/66,63/08,63/52,63/685,69/44,73/16,63/91,B65D 23/08,25/34,C07C 69/533

㉔ Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

㉕ Erfinder:
Chmielewski, Dietmar, Dr., 48165 Münster, DE;
Meisenburg, Uwe, Dr., 47259 Duisburg, DE; Blum,
Rainer, 67069 Ludwigshafen, DE

㉖ Schrumpfarm härtbare Beschichtungsmittel mit guter Haftung auf Metallsubstraten

㉗ Die Erfindung betrifft lösungsmittelfreie, emissions- und schrumpfarm härtbare Beschichtungsmittel mit guter Haftung auf Metallsubstraten, enthaltend als Komponente A) Präpolymere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und als Komponente B) Präpolymere, die als Struktureinheiten Dihydrodicyclopentadien-Einheiten der Formel (I):



(I),

und/oder Oligodihydrodicyclopentadien-Einheiten der Formel (II):



(II),

mit $n = 1$ bis 10,

aufweisen, Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Metallcontainern, insbesondere von Dosen.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 97 702 028/66

21/32

DE 196 00 136 A 1

DE 196 00 136 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft emissions- und schrumpfarm härtbare Beschichtungsmittel mit guter Haftung auf Metallsubstraten, insbesondere auf Weißblech, Stahlblech und Aluminium, die als Bindemittel Mischungen aus Präpolymeren A), die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, vorzugsweise mindestens zwei Acrylund/oder Methacrylgruppen, aufweisen, sowie Präpolymeren B), die Dihydrodicyclopentadien- und/oder Oligodihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten aufweisen, enthalten.

Stand der Technik

Strahlen- und/oder wärmehärtbare Lacke für Metallsubstrate sind üblicherweise aus Bindemittelsystemen, Reaktivverdünnern, Lösemitteln, Pigmenten und Hilfsstoffen aufgebaut.

Bekannte Bindemittelsysteme sind beispielsweise Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate und ähnliche (meth)acrylierte Polymerisate, die im allgemeinen mit Reaktivverdünnern, wie beispielsweise monomeren und/oder oligomeren (Meth)acrylaten auf Verarbeitungsviskosität eingestellt werden. Der Anteil an Reaktivverdünner in üblichen Lacken beträgt bis zu 50 Gew.-%. Nachteilig bei den Reaktivverdünner-haltigen Systemen sind die Oberflächeninhibierung durch Luftsauerstoff sowie das gesundheitsschädliche Potential der Reaktivverdünner, wie beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, Allylphthalat oder monomere oder oligomere (Meth)acryl- oder Vinylester, sowie der hohe Schrumpf beim Aushärten der Beschichtungen.

Der hohe Schrumpf ist insbesondere Ursache für Haftungsprobleme der Lacke auf glatten harten Substraten. Daher wird versucht, die Haftung mit sogenannten Haftvermittlern, wie beispielsweise säuregruppenhaltige Acrylate, Dimethylaminopropylacrylat, Silane, Titanate oder Thioverbindungen zu verbessern. Mit den Haftvermittlern wird zwar in vielen Fällen eine gute Haftung erzielt, das Problem des Schrumpfs jedoch nicht gelöst, so daß, durch den Schrumpf bedingt, immer Spannungen in den Verbunden zwischen Substrat und Beschichtung erzeugt werden, die zu Deformation und Ribbildung führen.

In DE-A-43 02 327 werden strahlenhärtbare Überzugsmassen, enthaltend Oligomere mit mehreren ethylenisch ungesättigten Endgruppen sowie mehreren Harnstoff- und gegebenenfalls Urethangruppen pro Molekül, beschrieben, die zum Beschichten von Glasoberflächen, insbesondere von Glasfasern, eingesetzt werden. Als weiteren Bestandteil enthalten die Überzugsmassen in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, mindestens eine ethylenisch ungesättigte monomere und/oder oligomere Verbindung. Die beschriebenen Monomeren sind bezüglich ihrer Toxizität kritisch.

DE-A-43 44 125 umfaßt schrumpfarme, strahlenhärtbare Schutzlackierungen, enthaltend mindestens ein Präpolymer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, mindestens ein kationisch härtendes Epoxidharz, mindestens ein Keton- und/oder Keton-/Formaldehydharz, 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Reaktivverdünners sowie eine Mischung aus mindestens einem Initiator für die Initiierung der kationischen Polymerisation und mindestens einem Initiator für die Initiierung der radikalischen Polymerisation. Die beschriebenen Beschichtungsmittel sind in ihrer Zusammensetzung komplex, insbesondere bezüglich der Initiator-mischung.

Als Alternativen zu den lösemittelhaltigen Systemen sind als relativ emissionsarme Systeme Pulverlacke, wäßrige Lacksysteme und flüssige, (UV-)strahlenhärtbare Lacke bekannt.

Pulverlacke weisen den Nachteil auf, daß die Forderungen nach guter Lagerstabilität, insbesondere nach Blockfestigkeit, und nach gutem Verlauf beim Aufschmelzen des Pulverlacks oftmals gegenläufig sind. Weiterhin von Nachteil ist, daß bei Pulverlacken eine relativ hohe Energie zum Aufschmelzen der Pulverlackteilchen notwendig ist.

Die wäßrigen Systeme haben zum Nachteil, daß die Verdampfung des Wasser aufwendig, insbesondere energieintensiv, ist und daß das Wasser meistens schädlich auf die zu beschichtenden Substrate einwirkt.

Ungesättigte Polyesterharze mit Dicyclopentadien-Struktureinheiten als Bestandteile üblicher UP-Harz-Systeme sind bekannt. In der Regel enthalten solche UP-Harz-Systeme ebenfalls monomere Reaktivverdünner, wie insbesondere Styrol, die bei der Verarbeitung der UP-Harze die oben genannten Probleme sowie Emissionsprobleme verursachen.

In DE-A-27 08 846 wird der teilweise Ersatz des Reaktivverdünners Styrol im üblichen UP-Harz-Systemen durch spezielle Polyester mit Dicyclopentadien-Struktureinheiten beschrieben, sowie die Verwendung solcher UP-Harz-Systeme als Werkstoffe. Der verbleibende Rest an Reaktivverdünner Styrol ist für die Anwendung solcher Harzsysteme insbesondere als emissionsarm verarbeitbare und härtbare Druckfarben aus ökologischen Gründen und aus Gründen der Schadstoffbelastung am Arbeitsplatz bedenklich.

DE-A-31 07 450 umfaßt ungesättigte Polyester mit Oligomeren des Dicyclopentadiens als Endgruppen, die als Lösungen in ethylenisch ungesättigten Monomeren zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen verwendet werden. Die als Reaktivverdünner eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren sind im allgemeinen problematisch wegen ihres hohen Dampfdrucks bei Raum- und Verarbeitungstemperatur und der damit verbundenen Emissionsprobleme.

EP-A-0 101 585 beschreibt ungesättigte Polyesterharze, die durch Addition von Cyclopentadien an die Doppelbindungen der ungesättigten Einheiten des Polyesters modifiziert und dann in Vinylmonomeren als Reaktivverdünner gelöst werden.

Wiederum problematisch aus ökologischer und toxikologischer Sicht ist der Einsatz von Vinylmonomeren als

Reaktivverdünner.

Aufgabe und Lösung

Aus dem Stand der Technik resultierte also die Aufgabe, Bindemittel für Beschichtungsmittel, besonders für Metallsubstrate, bereitzustellen, die einen geringen Schrumpf aufweisen, die in ihrem Aufbau vergleichsweise einfach und die weitestgehend frei von Lösemitteln und/oder Reaktivverdünnern sind. Weiterhin sollen solche Bindemittel die für Metallbeschichtungsmittel geforderten Eigenschaften besitzen, wie beispielsweise gutes Aufnahmevermögen für Pigmente und/oder Farbstoffe, Lagerstabilität, ausreichende Verarbeitungszeiten und eine gute Verarbeitbarkeit.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß lösemittelfreie und weitestgehend reaktivverdünnerfreie, emissionsarm und schrumpfarm härtende Beschichtungsmittel bereitgestellt werden können, wenn als Bindemittel Kombinationen aus Präpolymeren A) mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, vorzugsweise mindestens zwei (Meth)acrylgruppen, und aus Präpolymeren B), die als Struktureinheiten Dihydrodicyclopentadienyl-Einheiten der Formel (I) und/oder Oligodihydrodicyclopentadienyl-Einheiten der Formel (II) enthalten, eingesetzt werden:



(I),



(II),

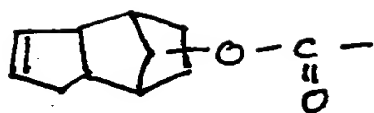
mit $n = 1$ bis 10.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, der Präpolymeren A) und 2 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, der Präpolymeren B), jeweils bezogen auf das Beschichtungsmittel.

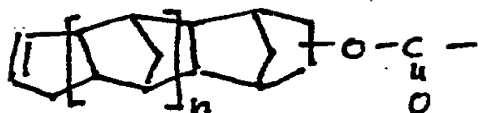
Weiterhin können im Beschichtungsmittel vorzugsweise anwesend sein:

- C) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, mindestens eines Initiators zur Initiierung der radikalischen Polymerisation,
- D) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, mindestens eines Reaktivverdünners,
- E) 0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, Pigmente und/oder Füllstoffe, sowie
- F) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, übliche Additive und/oder Hilfsstoffe.

Vorzugsweise sind die in der Komponente B) enthaltenen Dihydrodicyclopentadienyl-Einheiten und/oder die Oligodihydrodicyclopentadienyl-Einheiten Ester des Dihydrodicyclopentadienols gemäß Formel (III) oder Ester des Oligodihydrodicyclopentadienols gemäß Formel (IV):



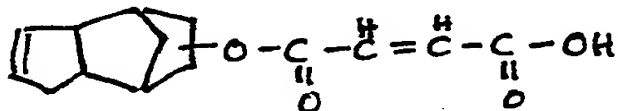
(III),



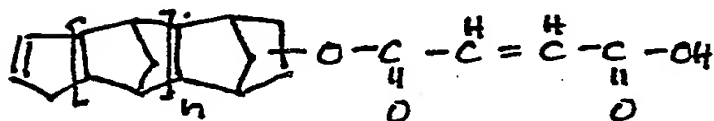
(IV),

mit $n = 1$ bis 10.

Besonders bevorzugt sind als Dihydrodicyclopentadien-Einheiten und/oder als Oligodihydrodicyclopentadien-Einheiten Halbester des Dihydrodicyclopentadienols mit Maleinsäure und/oder Fumarsäure gemäß Formel (V) oder Halbester des Oligodihydrodicyclopentadienols mit Maleinsäure und/oder Fumarsäure gemäß Formel (VI):



(V),



(VI),

mit $n = 1$ bis 10.

Bevorzugt sind die Präpolymeren B) gesättigte und/oder ungesättigte Polyesterharze, die die Struktureinheiten der Formeln (I) bis (VI) enthalten.

Weiterhin bevorzugt enthalten die gesättigten und/oder ungesättigten Polyesterharze B) Mono- und/oder Polyole, die alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert und/oder propoxyliert, sind, beispielsweise abgeleitet von Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polytetrahydrofuran, als Struktureinheiten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die gesättigten und/oder ungesättigten Polyesterharze B) Mono- und/oder Polyole, die Polyestereinheiten, beispielsweise Polycaprolacton, aufweisen, als Struktureinheiten.

Vorzugsweise enthalten die ungesättigten Polyesterharze B) ethylenisch ungesättigte Polymerbausteine, wie bevorzugt Maleinsäure und/oder Fumarsäure.

Bevorzugt enthalten die gesättigten und/oder ungesättigten Polyesterharze B) Mono- und/oder Polyole, die Imidgruppen aufweisen, als Strukturelemente.

Weiterhin bevorzugt enthalten die gesättigten und/oder ungesättigten Polyesterharze B) Mono- und/oder Polycarbonsäuren, die Imidgruppen aufweisen, als Strukturelemente.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Präpolymeren B) bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf die Präpolymeren B), niedermolekulare Veresterungsprodukte B') mit den (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten der Formeln (III) bis (VI), wobei die Veresterungsprodukte eine niedrige Viskosität und einen hohen Siedepunkt aufweisen.

Von der vorliegenden Erfindung weiterhin umfaßt sind Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, insbesondere auf Metallcontainern, bei denen die zuvor beschriebenen Beschichtungsmittel durch Bestrahlung und/oder thermisch bei Temperaturen zwischen 80 und 300 Grad ausgehärtet werden, gegebenenfalls in Anwesenheit von Initiatoren C).

Von der Erfindung ebenfalls umfaßt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Lackierung, Beschichtung und zum Bedrucken von Metallsubstraten, insbesondere Metallcontainern, wie beispielsweise Dosen aus Metall, insbesondere aus Aluminium, Stahlblech oder Weißblech.

Die Komponente A) des Beschichtungsmittels

Als Komponente A) sind Präpolymere geeignet, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen pro Molekül aufweisen. Als Grundgerüst können die unterschiedlichsten Harze eingesetzt werden. Bevorzugt leiten sich die Doppelbindungen von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt von der Acryl- und/oder der Methacrylsäure und besonders bevorzugt von der Acrylsäure ab. Daher sind als Komponente A) beispielsweise Polyesteracrylate, Polyetheracrylate, Epoxidacrylate, Urethanacrylate oder acryloylgruppenhaltige Acrylatpolymerisate geeignet.

Die als Komponente A) einsetzbaren Urethanacrylate sind bekannt und beispielsweise in der EP-B-0 167 199 und der EP-B-0 204 161 beschrieben. Sie können durch Umsetzung eines Di- und/oder Polyisocyanats mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diund/oder Polyole, Di- und/oder Polyamine, Di- und/oder Polythiole sowie Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- und/oder Polyisocyanat und Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure werden dabei so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptogruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und daß die Hydroxylgruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge bezüglich der noch freien NCO-Gruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate A) herzustellen, indem zunächst ein Teil der NCO-Gruppen eines Di- und/oder Polyisocyanats mit mindestens einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit dem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall gelten die oben angegebenen Äquivalentverhältnisse.

Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanats zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vergl. beispielsweise EP-B-0 204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

Die als Komponente A) geeigneten Epoxidacrylate sind ebenfalls bekannt und im Handel erhältlich. Sie können erhalten werden durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

Weiterhin ist es möglich, als Komponente A) ethylenisch ungesättigte, bevorzugt acryloxygruppenhaltige, Acrylatcopolymerisate einzusetzen. Diese ungesättigten Copolymerisate können erhalten werden durch Umsetzung eines Copolymerisats mit funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Thiol-, Epoxid- und/oder Isocyanatgruppen, mit Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung sowie eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Copolymerisats reaktionsfähige Gruppe aufweisen.

Geeignete ethylenisch ungesättigte Acrylatcopolymerisate können beispielsweise erhalten werden durch Addition eines ethylenisch ungesättigten Isocyanats, eines Anhydrids einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder eines äquimolaren Additionsprodukts einer ethylenisch ungesättigten hydroxylgruppenhaltigen Verbindung und einer Diisocyanatverbindung an ein hydroxylgruppenhaltiges Acrylatharz.

Geeignete ethylenisch ungesättigte Acrylatcopolymerisate A) können beispielsweise auch erhalten werden durch Umsetzung eines carboxylgruppenhaltigen Acrylatharzes mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die außerdem noch eine gegenüber Carboxylgruppen reaktionsfähige Gruppe aufweisen, wie beispielsweise Hydroxyalkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren oder epoxidgruppenhaltige ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Glycidyl(meth)acrylat.

Weiterhin können auch epoxidgruppenhaltige Acrylatharze mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen umgesetzt werden, die eine gegenüber Epoxidgruppen reaktive Gruppe aufweisen, wie z. B. ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren.

Als Komponente A) werden bevorzugt acrylmodifizierte Polyester eingesetzt. Diese Polyester sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure oder eine andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure oder anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen.

Bevorzugt werden die acrylmodifizierten Polyester jedoch durch Acrylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acrylund/oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z. B. Triphenylphosphan, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der als Komponente A) geeigneten Polyesteracrylate sei insbesondere auf die DE-A-33 16 593 und die DE-A-38 36 370 sowie auch auf die EP-A-0 054 105, die DE-AS-20 03 579 und die EP-B-0 002 866 verwiesen. Beispiele für als Komponente A) geeignete Polyesteracrylate sind

die unter folgenden Markennamen im Handel erhältliche Produkte: verschiedene Laromer®-Typen der Firma BASF AG, wie beispielsweise Laromer® LR 8799, Laromer® LR 8828, Laromer® LR 8800, Laromer® PE 55F, Laromer® PE 46 und Laromer® E 55W, sowie Oligomer AS-X95 und Oligomer AS-X6 der Firma Hans Rahn & Co., Zürich.

Selbstverständlich können als Komponente A) auch Mischungen verschiedener Präpolymerer eingesetzt werden.

Die Komponente A) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, eingesetzt.

Die Komponente B) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels

Als erfindungswesentlichen Bestandteil enthalten die Beschichtungsmittel neben den Präpolymeren A) Präpolymere B), die als Struktureinheiten Dihydrodicyclopentadienyl-Struktureinheiten der Formel (I) oder Oligodihydrodicyclopentadienyl-Struktureinheiten der Formel (II) enthalten.

Die Dihydrodicyclopentadienyl- und die Oligodihydrodicyclopentadienyl-Struktureinheiten der Formeln (I) bis (VI) leiten sich allesamt vom Ausgangsstoff Dicyclopentadien ab, das seinerseits ein Dimerisierungsprodukt des Cyclopentadien ist (zur Synthese des Cyclopentadien vergleiche beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 9, Seiten 699 bis 704, Verlag Chemie, Weinheim, 1975).

Das Cyclopentadien dimerisiert spontan bei Raumtemperatur zu Dicyclopentadien. Bei Temperaturen oberhalb 100 Grad C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 170 und 300 Grad und unter Druck, reagiert Cyclopentadien mit sich selbst über Dicyclopentadien als Zwischenstufe zu Oligodicyclopentadien nach dem Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion. Bei Zusatz von Katalysatoren, wie beispielsweise die Halogenide von Aluminium, Antimon, Bor, Eisen, Wismut oder Zinn, polymerisiert Cyclopentadien in Abwesenheit von Sauerstoff zu Polycyclopentadien mit Molekulargewichten bis über 10.000 Dalton.

Die in Komponente B) anwesenden Dihydrodicyclopentadien- und/oder Oligodihydrodicyclopentadien-Einheiten lassen sich auf das entsprechende Dihydrodicyclopentadienol der Formel (VII):



(VII),

oder auf das entsprechende Oligodihydrodicyclopentadienol der Formel (VIII):



(VIII),

mit $n = 1$ bis 10, zurückführen.

Die Verbindungen der Formeln (VII) und (VIII) sind beispielsweise aus Dicyclopentadien bzw. Oligodicyclopentadien durch, gegebenenfalls säurekatalysierte Anlagerung von Wasser zugänglich und kommerziell verfügbar. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Komponente B) können die (Oligo)dihydrodicyclopentadienole der Formeln (VII) und (VIII) auch für sich allein genommen als Synthesebaustein eingesetzt werden.

Die Struktureinheiten der Formeln (III) bis (IV) sind vorzugsweise erhältlich durch Umsetzung des Dicyclopentadiens bzw. des Oligodicyclopentadiens mit Säuren bzw. deren Anhydriden, bevorzugt mit Carbonsäuren, besonders bevorzugt mit Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden. Ganz besonders bevorzugt als Säure wird Malein- und/oder Fumarsäureanhydrid in solchen Mengen eingesetzt, daß die entsprechenden Halbester der Formeln (V) und (VI) als Struktureinheiten erhalten werden. Zur Herstellung der Synthesebausteine gemäß den Formeln (III) bis (VI) wird bevorzugt das Dicyclopentadien bzw. das Oligodicyclopentadien mit dem (Poly)carbonsäureanhydrid in Gegenwart von Wasser bei vorzugsweise erhöhter Temperatur umgesetzt.

Selbstverständlich können die estergruppenhaltigen Strukturbausteine (III) bis (VI) auch durch die Umsetzung des entsprechenden Dihydrodicyclopentadienols (VII) bzw. des entsprechenden Oligodihydrodicyclopentadienols (VIII) mit Säuren, bevorzugt mit Carbonsäure, besonders bevorzugt mit Polycarbonsäuren und ganz besonders bevorzugt mit Malein- und/oder Fumarsäure bzw. insbesondere deren Anhydriden, erhalten werden.

Geeignete Polycarbonsäuren, die auch als alleiniges Strukturelement neben den erfindungsgemäßen Strukturelementen am Aufbau der als Komponente B) bevorzugten ungesättigten und/oder gesättigten Polyester beteiligt sein können, sind neben der bevorzugt eingesetzten Malein- und/oder Fumarsäure beispielsweise: Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und/oder Hexahydrophthalsäure, Endomethyltetrahydrophthalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Di- und/oder Polycarbonsäure mit ethylenischen ungesättigten Struktureinheiten, wie beispielsweise Itaconsäure, Aconitsäure, ein- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, wie z. B. Kokosnußöl-, Erdnußöl-, Ricinusöl-, Holzöl-, Sojabohnenöl-, Leinöl-, Baumwollsaatöl- oder Safflorölfettsäuren, bzw. die Anhydride der genannten Polycarbonsäuren, sofern synthetisierbar.

Die Einführung der Dihydrodicyclopentadien- und/oder der Oligodihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten

gemäß den Formeln (I) und (II) in die als Komponente B) bevorzugten gesättigten und/oder ungesättigten Polyester erfolgt bevorzugt durch die Mitverwendung der Esterderivate der (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten gemäß den Formeln (V) und (VI).

Die Synthese der als Komponente B) bevorzugten gesättigten und ungesättigten Polyester erfolgt nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik, in der Regel durch Polykondensation von Di- und/oder Polyolen und Di- und/oder Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden bei erhöhter Temperatur. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, anstelle der Di- und/oder Polycarbonsäuren deren Ester mit niederen Alkoholen einzusetzen und die Polyester durch Umesterung bei höheren Temperaturen herzustellen, weil solche Umesterungen in einigen Fällen schneller ablaufen als die vergleichbare Veresterungsreaktion.

Zur Regelung des Molekulargewichts der als Komponente B) bevorzugten Polyester können monofunktionelle Verbindungen, wie z. B. Alkohole, wie beispielsweise Butanol, Hexanol oder auch (Oligo)dihydrodicyclopentadienol, monofunktionelle Amine, wie beispielsweise Propylamin oder Anilin, sowie monofunktionelle Carbonsäuren, wie beispielsweise Essigsäure oder Benzoesäure, eingesetzt werden.

Durch die (Mit)verwendung di- und/oder polyfunktioneller Amine, wie beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin-1,2 und -1,3, Hexamethyldiamin, Phenylendiamine oder Melamin, können auch Polyester mit Amidgruppen als Komponente B) erhalten werden.

Die Einführung von Amid- oder auch Imidstrukturen in die bevorzugten Polyester B) ist beispielsweise aus DE-A-15 70 273 und DE-A-17 20 323 bekannt. Solche Polyesteramide oder Polyesterimide können besondere Anforderungen, wie z. B. erhöhte Wärmebeständigkeit, in einigen Fällen besser erfüllen als Polyester B), die ausschließlich Polyol- und Polycarbonsäureeinheiten aufweisen.

Für die Synthese der als Komponente B) bevorzugten Polyester geeignete Di- und/oder Polyole sind beispielsweise: Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3 und -1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,6, 1,3-Neopentylglykol, 2,2-Dimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und 1,4, 1,2- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykol)ester, Etheralkohole, wie Di- und Triethylenglykol oder Dipropylenglykol, Bisphenole, perhydrierte Bisphenole, Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit.

Weiterhin können als Di- und/oder Polyolbausteine oligomere und/oder polymere Di- und/oder Polyole eingesetzt werden, wie beispielsweise: hydroxylgruppenmodifizierte Polybutadiene, hydroxylgruppenhaltige Polyurethane oder hydroxylgruppenhaltige Epoxydharze. Von besonderer Bedeutung sind auch alkoxylierte Di- und/oder Polyole, wie beispielsweise die Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte der genannten Di- und/oder Polyole.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die als Komponente B) bevorzugten Polyester folgendermaßen hergestellt:

In einer ersten Stufe wird ein Polyesterharz, Polyesteramidharz oder Polyesterimidharz (Präpolyester) synthetisiert, das keine Struktureinheiten der Formel (I) und der Formel (II) dafür aber einen Überschuß an freien Säuregruppen, bedingt durch ein spezifisches Verhältnis von Hydroxyl- zu Säuregruppen während der Polyestersynthese, aufweist.

In der folgenden Stufe wird der Präpolyester mit Dicyclopentadien, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren polymeranalog zu den Polyestern B) mit den Struktureinheiten der Formel (I) und/oder (II) umgesetzt. Bei ungesättigten Präpolyestern mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen tritt als Nebenreaktion die Addition von Cyclopentadien an die Doppelbindungen auf, was beispielsweise bei Maleinsäureeinheiten zu der Bildung von Endomethylentetrahydrophthalsäure-Struktureinheiten führt.

Die Synthese von Polyestern B), die speziellen Anforderungen genügen, wie beispielsweise an Härte, Elastizität oder Verarbeitungviskosität, erfolgt nach dem Fachmann bekannten Regeln. So kann beispielsweise die Elastizität der Polyester durch die Kettenlänge der eingebauten Polyole und/oder Polycarbonsäuren zwischen den Ester-Verknüpfungspunkten variiert werden: z. B. sind Polyester mit Hexandiol- und/oder Adipinsäure-Bausteinen elastischer als Polyester mit Ethylenglykol und/oder Phthalsäure-Bausteinen.

Weiterhin ist dem Fachmann bekannt, daß durch den Einbau tri- oder mehrfunktioneller Polyole und/oder Polycarbonsäuren und die damit verbundene Einführung von Verzweigungspunkten im Polyestertermolekül, die Eigenschaften, insbesondere die Viskosität, der Polyesterharze B) maßgeblich beeinflußt werden kann.

In der Regel sind die (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Verbindungen der Formeln (V) bis (VII) aufgrund ihres bezüglich der Polykondensationsreaktion monofunktionellen Charakters terminale Gruppen im Polyestertermolekül B) und verringern damit die Reaktivität der wachsenden Polyestertermoleküle beim Aufbau hochmolekularer Polyester. Eine Erhöhung der Reaktivität der wachsenden Polyestertermoleküle durch Einsatz beispielsweise von Polyolen führt zu Polyestern mit ungeeignet hoher Viskosität.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Komponente B) neben den beschriebenen Präpolymeren B) bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf B), niedermolekulare Veresterungsprodukte B') mit (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten der Formeln (III) und/oder (IV) und/oder Halbester der Formeln (V) und/oder (VI), wobei die Veresterungsprodukte eine niedrige Viskosität und einen hohen Siedepunkt aufweisen.

Die niedermolekularen Veresterungsprodukte B') können beispielsweise durch Umsetzung der (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Verbindungen der Formeln (V) bzw. (VI) mit monofunktionellen und/oder polyfunktionellen Alkoholen hergestellt werden.

Hierbei können als monofunktionelle Alkohole (Monoole) beispielsweise Butanol, Hexanol, Polyethylenglykolmonoalkylether oder Polypropylenglykolmonoalkylether verwendet werden.

Beispiele für polyfunktionelle Alkohole (Polyole) sind die schon oben bei der Polyestersynthese genannten Polyole, insbesondere Butandiol, Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Verbindungen mit noch höherer Hydroxyfunktionalität.

Als Polyolkomponenten von besonderer Bedeutung sind auch die Alkoxylierungsprodukte, speziell die Ethoxylierungs- und/oder die Propoxylierungsprodukte, solcher Polyole, sowie Polyesterpolyole, beispielsweise Polycapronlacton, oder Polyetherpolyole, beispielsweise auf Basis Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polytetrahydrofuran, deren Veresterung mit den (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Verbindungen der Formeln (V) und (VI) zu Estern mit niedriger Viskosität führt. Durch die Art der Alkoxylierungsmittel und den Alkoxyierungsgrad lassen sich auch Eigenschaften der resultierenden gehärteten Filme, wie beispielsweise Härte, Abriebfestigkeit, Flexibilität und Gleitfähigkeit, steuern.

Die Polyole können auch ausschließlich mit den (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Verbindungen der Formeln (V) und (VI) verestert sein, wobei die restlichen Hydroxylgruppen des Polyols frei bleiben oder verestert, verethert oder mit anderen mit Hydroxylgruppen reagierenden Stoffen, wie beispielsweise Isocyanate oder Epoxide, umgesetzt werden.

Weiterhin können die niedermolekularen Veresterungsprodukte B') beispielsweise durch Umsetzung des (Oligo)dihydrodicyclopentadienols der Formel (VII) bzw. (VIII) mit Mono- und/oder Polycarbonsäuren hergestellt werden.

Beispielhaft für Monocarbonsäuren seien genannt: Essigsäure, Propionsäure, Hexansäure, Benzoesäure sowie bevorzugt monofunktionelle ein- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, wie schon zuvor angeführt, oder andere ein- und mehrfach ungesättigte monofunktionelle Carbonsäuren, bzw. deren Ester und/oder deren Anhydride.

Für die Veresterung geeignete Polycarbonsäuren sind beispielsweise: Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und/oder Hexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, sowie bevorzugt Diund/oder Polycarbonsäuren mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, wie Itaconsäure, Aconitsäure, ein- und mehrfach ungesättigte Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen und besonders bevorzugt Maleinund/oder Fumarsäure, sowie die Ester und Anhydride der genannten Verbindungen.

Die eingesetzten niedermolekularen Veresterungsprodukte können für sich allein genommen als Komponente B') eingesetzt werden oder im Gemisch mit den oben genannten bevorzugten Polyestern B), die vorzugsweise (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten enthalten und die im allgemeinen eine hohe Schmelzeviskosität aufweisen.

Im Gemisch mit hochmolekularen Polyestern B) bewirken die niedermolekularen Veresterungsprodukte B') eine Absenkung der Verarbeitungviskosität und fungieren gleichzeitig als zusätzlich hochwirksame Vernetzungsmittel. Gegenüber den üblichen Reaktivverdünnern haben die niedermolekularen Veresterungsprodukte B') den Vorteil des hohen Siedepunkts und damit der niedrigen Flüchtigkeit bei gleichzeitig hoher Vernetzungswirksamkeit.

Die Komponente B) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln in einer Menge von 2 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, eingesetzt.

Die Komponenten C) bis F)

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten als Komponente C) 0 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, Initiatoren zur Katalysierung der radikalischen Polymerisation.

Dabei sind die Initiatoren im allgemeinen Verbindungen, die photolytisch und/oder thermisch Radikale zur Initiierung der radikalischen Polymerisation bilden.

Zur photolytischen Initiierung der radikalischen Polymerisation geeignet sind beispielsweise Benzoin, Benzoinether, substituierte Benzoin, Alkylether von substituierten Benzoinen, wie z. B. alpha-Methylbenzoinalkylether oder alpha-Hydroxymethylbenzoinalkylether; Benzile, Benzilketale, wie z. B. Benzildimethylketal oder Benzilmethylbenzylketal; Initiatoren auf Keton-Basis, wie z. B. Acetophenon und seine Derivate, wie Diethoxyacetophenon oder m-Chloracetophenon, Benzophenon und seine Derivate, wie 4,4'-Dimethylaminobenzophenon oder 4,4'-Diethylaminobenzophenon, Propiophenon, Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on; Antrachinon und seine Derivate sowie Thioxanton und seine Derivate sowie auch Mischungen verschiedener Initiatoren.

Zur thermischen Initiierung der radikalischen Polymerisation geeignet sind beispielsweise an sich bekannte Peroxide, Hydroperoxide, Azoverbindungen oder thermolabile C—C-Verbindungen, wie beispielsweise hochsubstituierte Ethane.

Die Beschichtungen können aber auch thermisch und/oder mittels UV- oder Elektronenstrahlung, bevorzugt UV-Strahlung, ohne Verwendung von Photoinitiatoren ausgehärtet werden.

Weiterhin können bei der Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Gemische aus thermischen und photolytischen Initiatoren eingesetzt werden.

Gegebenenfalls enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in untergeordneten Mengen von 0 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, mindestens einen Reaktivverdünner D), der beispielsweise zur Einstellung der Viskosität des Beschichtungsmittels und/oder zur Erhöhung der Reaktivität des Beschichtungsmittels eingesetzt werden kann. Die Komponente D) wird vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hinsichtlich ihrer toxikologischen und ökologischen Wirkung unbedenklich bleiben.

Als Komponente D) beispielsweise geeignet sind Acrylate und Methacrylate, die radikalisch polymerisierbar sind und die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen, Vinyl- und Allylmonomere, Vinylether, N-Vinylmonomere, epoxidierte 1,2-Olefine und/oder gesättigte, niedrigviskose Verbindungen, die mindestens eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Bindemittels (Komponente A) und/oder Komponente B))

reaktive Gruppe aufweisen.

Als Beispiele für geeignete Monomere D) seien Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Dimethylacrylamid, 2-Acetoxyethylmethacrylat, Diacetonacrylamid, Butylacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Phenylacrylat und tert.-Butylacrylat genannt.

Geeignet sind ferner Di-, Tri- und/oder Polyacrylate, wie beispielsweise Butandioldiacrylat, Trimethylolpropantrioldi- und -triacrylat, Pentaerythritdi-, -tri- und tetraacrylat, Glycerindi- und -triacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tetraethylglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolethantriacrylat sowie Triacrylat-Oligomere, beispielsweise mit Acrylsäure verestertes propoxyliertes Glycerin, z. B. mit im statistischen Mittel 3 Doppelbindungen pro Molekül, einem Doppelbindungsäquivalent von 160 Dalton und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 480 Dalton, das im Handel unter der Bezeichnung "OTA 480" der Firma UCB Chemie GmbH, Drogenbos, Belgien erhältlich ist, sowie z. B. ein alkoylierter tetrafunktionaler Acrylsäureester mit einem Doppelbindungsäquivalent von 145 Dalton, der unter der Bezeichnung "MONIGOMER PPTTA" der Firma Hans Rahn & Co., Zürich im Handel erhältlich ist.

Geeignet als Komponente D) sind ferner die in der EP-A-0 250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 4000 Dalton, bevorzugt von 600 bis 2500 Dalton. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecandioldiacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Mol Acrylsäure mit 1 Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist.

Weiterhin sind als Komponente D) auch gesättigte niedrigviskose Verbindungen geeignet, die mindestens eine gegenüber den funktionellen Gruppen der Komponenten A) und/oder B) reaktive Gruppe aufweisen, wie z. B. Alkohole, Diöle, Lactone oder andere cyclische Ester sowie geradkettige Diepoxide und ähnliche. Diese können auch in Kombination mit ungesättigten Monomeren und/oder Oligomeren als Komponente D) eingesetzt werden.

Als Komponente E) enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls an sich übliche Pigmente, und/oder Füllstoffe in Mengen von 0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel.

Übliche farbgebende Pigmente und/oder Füllstoffe sind beispielsweise Anorganica, wie Titandioxide, Eisenoxide, Siliciumdioxide, Aluminiumsilikat, Blei- und Chromatverbindungen, Bariumsulfat, Glimmer, Talkum, Kaolin oder Kreide, sowie Organica, wie Ruße, Azofarbstoff-Pigmente oder Phthalocyaninfarbstoff-Pigmente.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls Additive und/oder Hilfsstoffe F) in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel.

Beispiele für Additive und/oder Hilfsstoffe sind: Verlaufsmittel, wie Siliconöle, Weichmacher, wie Phosphorsäure- oder Phthalsäureester mit langkettigen Alkylsubstituenten, Mattierungsmittel oder Lichtschutzmittel.

Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel

Ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Einstellung der temperaturabhängigen Viskosität der Beschichtungsmittel, die durch die spezifische Auswahl der genannten Bindemittel erreicht wird. Durch die niedrige Viskosität und die hohe vernetzende Reaktivität der (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten der Bindemittel bedingt, werden Beschichtungsmittel zur Verfügung gestellt, die ohne die üblichen Reaktivverdünner, wie beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol, Allylester oder (Meth)acrylate, oder nur geringen Mengen davon, entweder schon bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhten Temperaturen problemlos verarbeitet werden können. Zur Einstellung der Verarbeitungviskosität sind insbesondere die niedermolekularen Veresterungsprodukte B') aus Monound/oder Polyolen mit (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten der Formeln (III) bis (VI) oder aus Mono- und/oder Polycarbonsäuren mit (Oligo)dihydrodicyclopentadienolen der Formeln (VII) bzw. (VIII) geeignet.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Bindemittel, bestehend aus den Komponenten A) und B), zunächst hergestellt, wobei die Komponente B)

- aus gesättigten und/oder ungesättigten Polyestern B) mit (Oligo) dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten,
- aus den niedermolekularen Veresterungsprodukten B') mit (Oligo) dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten,
- aus Gemischen aus gesättigten und/oder ungesättigten Polyestern B) mit (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten und niedermolekularen Veresterungsprodukten B') mit (Oligo) dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten, sowie
- aus Gemischen aus gesättigten und/oder ungesättigten Polyestern ohne (Oligo) dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten und niedermolekularen Veresterungsprodukten B) mit (Oligo) dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten

bestehen kann.

Es ist möglich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester mit (Oligo) dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten die niedermolekularen Veresterungsprodukte mit (Oligo) dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten durch spezifische Auswahl der stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktanden in situ herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können mittels bekannter Applikationsmethoden auf das metallische Substrat aufgebracht werden, beispielsweise mittels Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln, Streichen

oder Spin-Coating.

Die Beschichtungsmittel werden thermisch und/oder mittels UV- oder Elektronenstrahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung, ausgehärtet.

Die thermische Aushärtung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 80 und 300 Grad C.

Die Wellenlänge der zur Aushärtung der Beschichtungsmittel angewandten Strahlung variiert in Abhängigkeit vom Absorptionsmaximum des Photopolymerisationsinitiators. Üblicherweise liegt die Wellenlänge der Strahlung im Bereich zwischen 170 und 600 Nanometer. Geeignete Strahlungsquellen sind beispielsweise Kohlelichtbögen, Quecksilberdampflampen, Wolframlampen, Argon- und Xenonglühentladungslampen, photographische Flutlichtlampen, Leuchtstoffröhren mit ultraviolett emittierenden Phosphorverbindungen sowie Eximer-, Argon-, Xenonfluorid- und Kryptonfluoridlaser.

Die Belichtungszeit ist in der Regel abhängig von der Art der eingesetzten strahlungsempfindlichen Harzmischung sowie von weiteren Faktoren, wie der Dicke der aufgetragenen Polymerschicht und dem gewählten Photoinitiator, der Art der Strahlungsquelle und deren Abstand vom Beschichtungsfilm. Die jeweilige Bestrahlungsdauer kann leicht durch Routineversuche ermittelt werden. Um die Filme möglichst wirtschaftlich auszuhärten zu können, sollten aber möglichst kurze Aushärtungszeiten realisierbar sein.

Weiterhin ist es möglich, wie schon ausgeführt, bei der thermischen und/oder photolytischen Härtung zusätzliche Härtungsmethoden mitzuverwenden, wie beispielsweise Covernetzung mit polyfunktionellen Reagenzien, wie z. B. Polyisocyanaten, Aminoplastharzen, Harnstoff- oder Benzoguanaminformaldehydharzen, polyfunktionellen Epoxiden und ähnlichen.

Durch die Verwendung von Covernetzern kann es zur Ausbildung sich gegenseitig durchdringender Netzwerke in den Beschichtungen kommen, wodurch oft spezifische, angestrebte Eigenschaften, wie beispielsweise besonders hohe Chemikalienbeständigkeit, erreicht werden können.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden insbesondere zur Beschichtung von Metallsubstraten, bevorzugt von Aluminium-, Stahlblech- und Weißblechsubstraten verwendet. Speziell finden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als Druckfarben beim dekorativen und schützenden Bedrucken insbesondere von Metallcontainern und Verschlüssen aller Art angewandt, speziell bei zwei- und dreiteiligen Dosen. Ein besonderes Kennzeichen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ist ihre gute Haftung sowohl auf Metalluntergründen wie auch auf Untergründen, die schon mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel beschichtet wurden, das heißt beispielsweise beim mehrfachen Bedrucken von Dosen. Es ist problemlos möglich, die Metallsubstrate im Fertigungsprozeß in teil- oder fertiglackiertem Zustand zu verformen, ohne daß es zu Ribbildung oder Delaminierung der Beschichtung kommt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind in ihrer Viskosität und in ihrer Reaktivität so einstellbar, daß sie mit den üblichen Lackiervorrichtungen des Standes der Technik verarbeitet werden können.

Durch die Möglichkeit der schon angesprochenen problemlosen Einstellung der temperaturabhängigen Viskosität der Beschichtungsmittel bei der Verarbeitung und bedingt durch die spezifische Reaktivität der (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Strukturen wird es möglich, verarbeitungsfertige Stoffe bereitzustellen, die ohne oder nur mit geringen Mengen an Reaktivverdünner D) und ohne Lösemittel entweder schon bei Raumtemperatur flüssig verarbeitbar sind oder durch Erwärmen auf die der jeweiligen Verwendung angepaßte Viskosität eingestellt werden können.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf diese Beispiele eingeschränkt werden soll. Teile bedeuten Gew.-Teile, sofern nichts anderes angegeben wird.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines UV-Klarlacks

Unter einem Laborrührer werden folgende Komponenten bei Raumtemperatur gemischt:

- 41,40 Gew.-Teile acrylierter Polyester (Ebecryl® 525 der Firma UCB)
- 20,00 Gew.-Teile acrylierter Polyester (Laromer® 8977 der Firma BASF AG)
- 7,50 Gew.-Teile Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien gemäß Formel (V)
- 26,10 Gew.-Teile Tripropylenglykoldiacrylat
- 2,50 Gew.-Teile Benzophenon als Photoinitiator
- 1,00 Gew.-Teile Aminsnergist (Laromer® 9856X der Firma BASF AG) sowie
- 1,50 Gew.-Teile Photoinitiator (Irgacure® 1173 der Firma Ciba).

Der resultierende Lack weist eine Viskosität bei Raumtemperatur von 600 mPa·s auf und wird mit einem Rakel 2 (12 Mikrometer Naßfilm) auf das Metallsubstrat aufgezogen, das zuvor mit dem nicht-leuchtenden Teil einer Bunsenbrennerflamme kurzzeitig beflammt worden war. Zur Härtung des Lacks wird der UV-Strahler F450 der Firma Fusion mit einer Leistung von 120 W eingesetzt, wobei die Energiedichte $3 \times 0,18 \text{ J/cm}^2$ beträgt.

Die Haftung des Klarlacks gemäß Beispiel 1 auf verschiedenen Substraten beträgt im Gitterschnitt-Test nach DIN EN ISO 2409 mit Tesaabriß:

Substrat	Gitterschnitt-Test
Aluminium	Gt0
ECCS	Gt0-1
Weißblech	Gt0-1

5

Beispiel 2

Herstellung eines UV-Weißlacks

10

Unter einem Laborrührer werden folgende Komponenten bei Raumtemperatur vorgemischt:

- 22,00 Gew.-Teile acrylierter Polyester (Ebecryl® 525 der Firma UCB)
- 10,00 Gew.-Teile Tripropylenglykoldiacrylat
- 1,60 Gew.-Teile Netzmittel (Disperbyk® 110 der Firma Byk) sowie
- 40,00 Gew.-Teile Titandioxid-Pigment (Titandioxid 2057 der Firma Kronos)

15

und auf einer Dreiwälze bis zu einer mittleren Korngröße von < 10 Mikrometer vermahlen. Der Lack wird unter Rühren komplettiert mit:

20

- 13,00 Gew.-Teilen Tripropylenglykoldiacrylat,
- 8,00 Gew.-Teilen Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien gemäß Formel (V),
- 1,80 Gew.-Teilen Benzophenon als UV-Absorber,
- 3,10 Gew.-Teilen UV-Initiator (Darocur® 4265 der Firma Ciba) sowie
- 0,50 Gew.-Teilen Entschäumer (Byk® 055 der Firma Byk).

25

Der resultierende Lack weist eine Viskosität bei Raumtemperatur von ca. 1000 mPa·s auf und wird mit einem Raket 3 (24 Mikrometer Naßfilm) auf das Metallsubstrat aufgezogen, das zuvor mit dem nicht-leuchtenden Teil einer Bunsenbrennerflamme kurzzeitig beflammt worden war. Zur Härtung des Lacks wird der UV-Strahler F450 der Firma Fusion mit einer Leistung von 120 W eingesetzt, wobei die Energiedichte $3 \times 0,18 \text{ J/cm}^2$ beträgt.

30

Die Haftung des UV-Weißlacks gemäß Beispiel 2 auf verschiedenen Substraten beträgt im Gitterschnitt-Test nach DIN EN ISO 2409 mit Tesaabrieb:

Substrat	Gitterschnitt-Test
Aluminium	Gt1-2
ECCS	Gt2-3
Weißblech	Gt3

35

Beispiel 3

40

Herstellung eines UV-Goldlacks

Die Lackpigmente, ein Diazofarbstoff (gelb) und ein Perylentetracarbonsäure-Derivat (rot), werden zunächst in einem Polyesteracrylat mit Tripropylenglykoldiacrylat angerieben und auf einer Labordreiwälze bis zu einer mittleren Korngröße < 10 Mikrometer vermahlen.

45

Paste gelb:

- 40,00 Gew.-Teile acrylierter Polyester (Laromer® 8799 der Firma BASF AG),
- 52,50 Gew.-Teile Tripropylenglykoldiacrylat, sowie
- 7,50 Gew.-Teile Gelbpigment (Novoperm® gelb HR der Firma Hoechst AG).

50

Paste rot:

- 60,00 Gew.-Teile acrylierter Polyester (Laromer® 8799 der Firma BASF AG),
- 35,00 Gew.-Teile Tripropylenglykoldiacrylat, sowie
- 5,00 Gew.-Teile Rotpigment (Novoperm® rot 8L der Firma Hoechst AG).

55

Unter einem Laborrührer wird der Goldlack aus folgenden Komponenten bei Raumtemperatur gemischt:

60

- 40,00 Gew.-Teile acrylierter Polyether (Laromer® PO84F der Firma BASF AG),
- 12,80 Gew.-Teile acryliertes Urethan (Laromer® 8739 der Firma BASF AG),
- 32,50 Gew.-Teile Acrycopolymerisat (Degalan® LP 65/12 der Firma Degussa: 30%ig in Hexylethylmethacrylat),
- 7,50 Gew.-Teile Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien gemäß Formel (V),
- 3,00 Gew.-Teile Paste gelb,
- 1,00 Gew.-Teile Paste rot,
- 3,00 Gew.-Teile Photoinitiator (Irgacure® 500 der Firma Ciba), sowie

65

0,20 Gew.-Teile Entschäumer (K[®] 310 der Firma Byk).

Der resultierende Lack weist eine Viskosität bei Raumtemperatur von ca. 1000 mPa·s auf und wird mit einem Rakel 3 (24 Mikrometer Naßfilm) auf das Metallsubstrat aufgezogen, das zuvor mit dem nicht-leuchtenden Teil einer Bunsenbrennerflamme kurzzeitig beflammt worden war. Zur Härtung des Lacks wird der UV-Strahler F450 der Firma Fusion mit einer Leistung von 120 W eingesetzt, wobei die Energiedichte $3 \times 0,18 \text{ J/cm}^2$ beträgt.

Die Haftung des UV-Goldlacks gemäß Beispiel 3 auf verschiedenen Substraten beträgt im Gitterschnitt-Test nach DIN EN ISO 2049 mit Tesaabriß:

Substrat	Gitterschnitt-Test
Aluminium	Gt0
ECCS	Gt0-1
Weißblech	Gt0

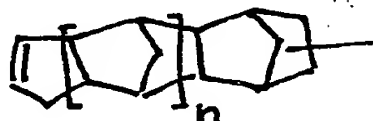
Patentansprüche

1. Lösemittelfreie, emissions- und schrumpfarme Beschichtungsmittel mit guter Haftung auf Metallsubstraten, enthaltend als Komponente A) Präpolymere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und als Komponente B) Verbindungen, die als Struktureinheiten Dihydrodicyclopentadien-Einheiten der Formel (I):



(I),

und/oder Oligodihydrodicyclopentadien-Einheiten der Formel (II):



(II),

mit $n = 1$ bis 10,

aufweisen, sowie gegebenenfalls

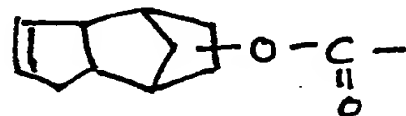
als Komponente C) Initiatoren zur Katalysierung der radikalischen Polymerisation,

als Komponente D) Reaktivverdünner in untergeordneten Mengen,

als Komponente E) Pigmente und/oder Füllstoffe und

als Komponente F) Hilfsstoffe und/oder Additive.

2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komponente B) die Dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten in Form von Estern des Dihydrodicyclopentadienols gemäß Formel (III):



(III),

und/oder daß die Oligodihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten in Form von Estern des Oligodihydrodicyclopentadienols der Formel (IV):

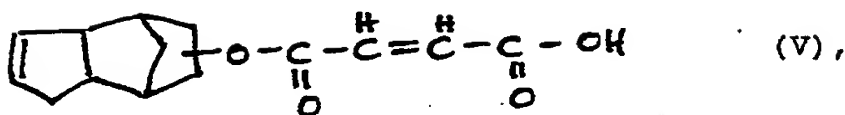


(IV),

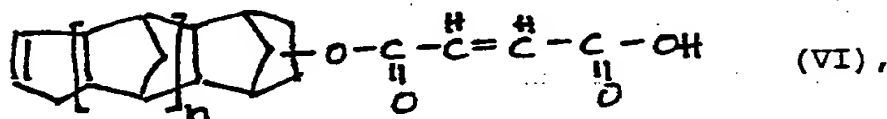
mit $n = 1$ bis 10,

eingebaut sind.

3. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) Halbestern des Dihydrodicyclopentadienols mit Maleinund/oder Fumarsäure gemäß Formel (V):



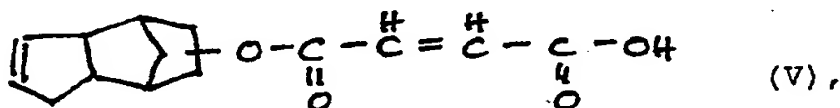
und/oder Halbester des Oligodihydrodicyclopentadienols mit Malein- und/oder Fumarsäure der Formel (VI):



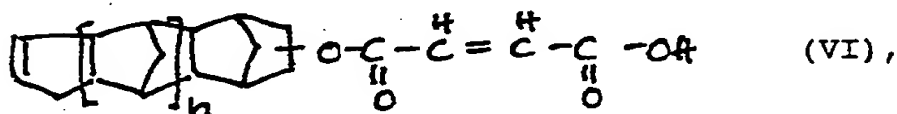
mit $n = 1$ bis 10,

als Strukturelemente enthält.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) zu bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf B), aus Halbestern des Dihydrodicyclopentadienols mit Malein- und/oder Fumarsäure gemäß Formel (V):



und/oder Halbestern des Oligodihydrodicyclopentadienols mit Malein- und/oder Fumarsäure der Formel (VI):



mit $n = 1$ bis 10,
besteht.

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) gesättigte und/oder ungesättigte Polyesterharze enthält, welche neben den (Oligo)dihydrodicyclopentadienyl-Struktureinheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als weitere Strukturelemente Mono- und/oder Polyole enthalten, die alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert und/oder propoxyliert, sind.

6. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) gesättigte und/oder ungesättigte Polyesterharze enthält, welche neben den (Oligo)dihydrodicyclopentadienyl-Struktureinheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als weitere Strukturelemente Mono- und/oder Polyole enthalten, die Polyestereinheiten aufweisen.

7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) neben den (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 3 weitere ethylenisch ungesättigte Struktureinheiten enthält.

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) Monound/oder Polyole, die Imidgruppen aufweisen, als Struktureinheiten enthält.

9. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) Monound/oder Polycarbonsäuren, die Imidgruppen aufweisen, als Struktureinheiten enthält.

10. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf B), niedermolekulare Veresterungsprodukte B') von Di- und/oder Polyolen und/oder Di- und/oder Polycarbonsäuren enthält, die die (Oligo)dihydrodicyclopentadien-Struktureinheiten nach Anspruch 2 aufweisen.

11. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) Acryloyl- und/oder Methacryloylgruppen als Träger zumindest eines Teils der ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen enthält.

12. Beschichtungsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyesteracrylate, Polyetheracrylate, Epoxidacrylate, Urethanacrylate und/oder acryloylgruppenhaltige Acrylatpolymerisate.

13. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel

5 bis 95 Gew.-% der Komponente A),

2 bis 95 Gew.-% der Komponente B),

0 bis 10 Gew.-% der Komponente C),

0 bis 30 Gew.-% der Komponente D),
0 bis 45 Gew.-% der Komponente E) und
0 bis 10 Gew.-% der Komponente F)
enthalten.

5 14. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen unter Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel mit Hilfe von Initiatoren bzw. Initiatorgemischen als Komponente C), die thermisch und/oder photolytisch Radikale bilden, bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur ausgehärtet werden.

10 15. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel bei Raumtemperatur Verarbeitungsviskosität aufweisen oder daß durch Erwärmen auf Temperaturen < 130 Grad C, bevorzugt < 90 Grad C, besonders bevorzugt < 40 Grad C, auf Verarbeitungsviskosität eingestellt werden können.

15 16. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 zur Lackierung und/oder zum Bedrucken von Metallcontainern.

17. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallcontainer Dosen, insbesondere aus Aluminium, Stahlblech oder Weißblech, verwendet werden.